



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10106557 A**(43) Date of publication of application: **24.04.98**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/38****H01M 4/26**(21) Application number: **08277289**(22) Date of filing: **27.09.96**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:

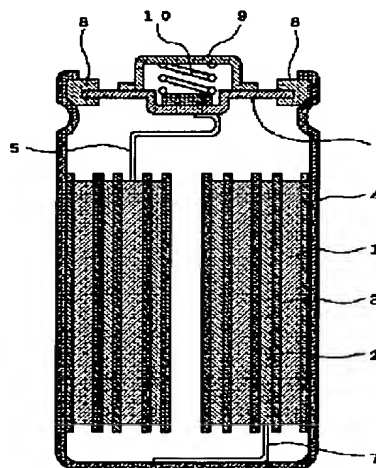
**IMOTO TERUHIKO**  
**MATSUURA YOSHINORI**  
**KURODA YASUSHI**  
**KIMOTO MAMORU**  
**NOGAMI MITSUZO**  
**YONEZU IKURO**  
**NISHIO KOJI**

**(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE  
 AND ITS MANUFACTURE**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an alkaline secondary battery excellent in the charging/ discharging cycle characteristics, with which it is possible to sufficiently enhance the activity of a hydrogen storage alloy in the initial period, give a sufficient battery capacity even at the initial stage, lessen the risk that the internal pressure rises, and enhance the anti-corrosion of the hydrogen storage alloy.

**SOLUTION:** An alkaline secondary battery of nickel-hydrogen type etc., includes a negative electrode 2 consisting of a hydrogen storage alloy, wherein the type AB<sub>x</sub> is adopted, where A represents misch. metal, B does elements containing at least one of the nickel and cobalt, and (x) is the atomic ratio conditioned as 4.42x25.4. This hydrogen storage alloy of misch metal series is subjected to a treatment two or more times in an acid solution so that an amorphous layer is formed on the surface where the ratio B/A is made over 10. Also the type AB<sub>x</sub> is adopted, where A represents elements containing at least one of the zirconium and titanium, B does elements at least containing nickel, and (x) is the atomic ratio conditioned as 1.82x22.2, and this hydrogen storage alloy of Laves phase series is subjected to a treatment two or more times in an acid solution so that an amorphous layer is formed on the surface where the ratio B/A is made over 5.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-106557

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/38  
4/26

H 0 1 M 4/38  
4/26

A  
J

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-277289

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月27日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 井本 輝彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 松浦 義典

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 黒田 靖

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松川 克明

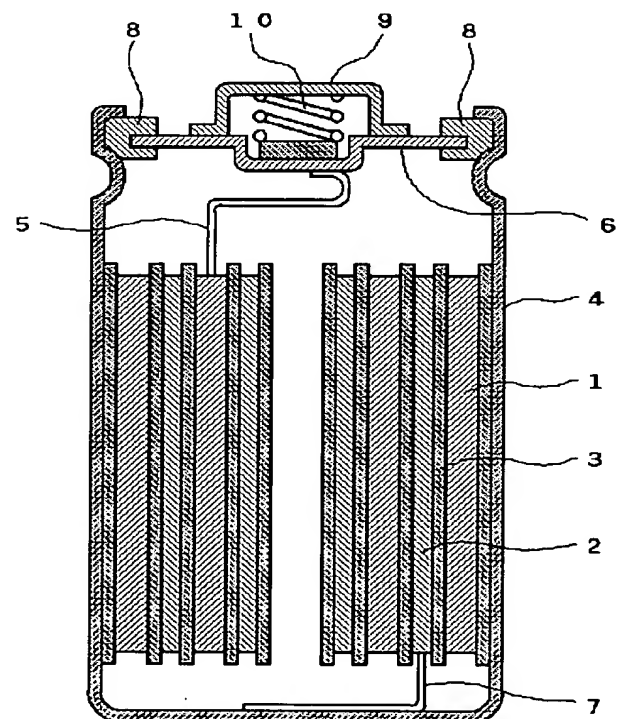
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金電極及び水素吸蔵合金電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 初期における水素吸蔵合金の活性度が十分に向上され、初期より十分な電池容量が得られると共に内圧が上昇するということが少なく、また水素吸蔵合金の耐食性も向上され、充放電サイクル特性に優れたアルカリ二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 A B x 型でAがミッシュメタル、Bがニッケル、コバルトの少なくとも1つを含む元素からなり、原子比xが $4.4 \leq x \leq 5.4$ であるミッシュメタル系の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理して、その表面にB/Aが10以上になった非晶質層を形成し、またA B x 型でAがジルコニウム、チタンの少なくとも1つを含む元素、Bが少なくともニッケルを含む元素からなり、原子比xが $1.8 \leq x \leq 2.2$ であるラベス相系の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理して、その表面にB/Aが5以上になった非晶質層を形成した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $AB_x$  型で A がミッシュメタル、B がニッケル、コバルトの少なくとも 1 つを含む元素からなり、原子比  $x$  が  $4.4 \leq x \leq 5.4$  であるミッシュメタル系の水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵電極電極において、上記の水素吸蔵合金電極の表面に上記の A、B の組成  $B/A$  が 10 以上になった非晶質層が形成されてなることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 2】  $AB_x$  型で A がジルコニウム、チタンの少なくとも 1 つを含む元素、B が少なくともニッケルを含む元素からなり、原子比  $x$  が  $1.8 \leq x \leq 2.2$  であるラーベス相系の水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金の表面に上記の A、B の組成  $B/A$  が 5 以上になった非晶質層が形成されてなることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 3】  $AB_x$  型で A がミッシュメタル、B がニッケル、コバルトの少なくとも 1 つを含む元素からなり、原子比  $x$  が  $4.4 \leq x \leq 5.4$  であるミッシュメタル系の水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極を製造するにあたり、上記のミッシュメタル系の水素吸蔵合金を 2 回以上酸性溶液中で処理して、この水素吸蔵合金の表面に非晶質層を形成することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 4】  $AB_x$  型で A がジルコニウム、チタンの少なくとも 1 つを含む元素、B が少なくともニッケルを含む元素からなり、原子比  $x$  が  $1.8 \leq x \leq 2.2$  であるラーベス相系の水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極を製造するにあたり、上記のラーベス相系の水素吸蔵合金を 2 回以上酸性溶液中において処理して、この水素吸蔵合金の表面に非晶質層を形成することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池において、その負極に使用される水素吸蔵合金電極及び水素吸蔵合金電極の製造方法に関するものであり、この水素吸蔵合金電極に使用する水素吸蔵合金を改質し、水素吸蔵合金電極における活性度や耐食性等を向上させた点に特徴を有するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、アルカリ二次電池の一つとして、ニッケル-水素二次電池が知られており、このニッケル-水素二次電池においては、一般にその負極に水素吸蔵合金が使用されていた。

【0003】ここで、この負極に使用する水素吸蔵合金については、従来より様々な開発が行なわれ、このような水素吸蔵合金としては、例えば、希土類元素の混合物であるミッシュメタル (Mm) を用いた Mm 系の水素吸蔵合金や、ラーベス (Laves) 相系の水素吸蔵合金

が使用されていた。

【0004】しかし、これらの水素吸蔵合金は自然酸化等によってその表面に酸化物等の被膜が形成され、この水素吸蔵合金をニッケル-水素二次電池における負極に使用した場合、その初期における水素吸蔵合金の活性度が低く、初期における電池容量が低くなると共に電池内における圧力が増加するという問題があり、また水素吸蔵合金の耐食性も十分ではなく、充放電サイクル特性が悪くなるという問題があった。

【0005】また、近年においては、特開昭 60-130054 号公報に示されるように、上記のような水素吸蔵合金における耐食性を向上させるため、メカニカルアロイングやスパッタリング等によって水素吸蔵合金の表面に非晶質層を形成することが提案された。

【0006】しかし、このように水素吸蔵合金の表面にメカニカルアロイングやスパッタリング等によって非晶質層を設ける場合、水素吸蔵合金の表面全体に非晶質層を均一に設けることが困難で、水素吸蔵合金の耐食性を十分に向上させることができず、充放電サイクル特性が依然として悪く、また水素吸蔵合金における初期の活性度の向上も十分ではなく、初期における電池容量が低く、また電池内における内圧が高くなる等の問題が存在した。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、ニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用する水素吸蔵合金電極における上記のような様々な問題を解決することを課題とするものである。

【0008】すなわち、この発明においては、水素吸蔵合金をニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用する場合において、初期における水素吸蔵合金の活性度を十分に向上させて、初期より十分な電池容量が得られると共に、その内圧が上昇するということが少なく、更に水素吸蔵合金における耐食性が向上されて、充放電サイクル特性に優れたアルカリ二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】この発明における第 1 の水素吸蔵合金電極においては、上記のような課題を解決するため、 $AB_x$  型で A がミッシュメタル、B がニッケル、コバルトの少なくとも 1 つを含む元素からなり、原子比  $x$  が  $4.4 \leq x \leq 5.4$  であるミッシュメタル系の水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金電極の表面に上記の A、B の組成  $B/A$  が 10 以上になった非晶質層を形成したのである。

【0010】ここで、この第 1 の水素吸蔵合金電極において、上記の  $AB_x$  型ミッシュメタル系の水素吸蔵合金に含有される B の元素としては、ミッシュメタル系の水素吸蔵合金において一般に含有される公知の元素を含有させることができ、上記のニッケル Ni、コバルト Co

他に、例えば、アルミニウムAl、マンガンMn、ホウ素B、バナジウムV、タングステンW、モリブデンMo等の元素を含有させることができる。

【0011】そして、この第1の水素吸蔵合金電極のように、ミッシュメタル系の水素吸蔵合金の表面に、上記のA、Bの組成B/Aが10以上になった非晶質層を設けると、この表面の非晶質層に活性度の高いNi、Coが多く出現し、この非晶質層によって水素吸蔵合金における初期の活性度が向上され、ニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用した初期からこの水素吸蔵合金内に水素が効率良く吸蔵されるようになり、初期における電池容量が向上すると共に、電池における内圧の上昇が抑制される。また、上記の非晶質層によって水素吸蔵合金における耐食性が向上され、この水素吸蔵合金電極を使用した電池における充放電サイクル特性も向上する。

【0012】また、この発明における第2の水素吸蔵合金電極においては、上記のような課題を解決するため、ABx型でAがジルコニウム、チタンの少なくとも1つを含む元素、Bが少なくともニッケルを含む元素からなり、原子比xが $1.8 \leq x \leq 2.2$ であるラーベス相系の水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金の表面に上記のA、Bの組成B/Aが5以上になった非晶質層を形成したのである。

【0013】ここで、この第2の水素吸蔵合金電極において、上記のABx型ラーベス相系の水素吸蔵合金に含有されるBの元素としては、ラーベス相系の水素吸蔵合金において一般に含有される公知の元素を含有させることができ、上記のニッケルNiの他に、例えば、コバルトCo、バナジウムV、マンガンMn、銅Cu、鉄Fe等の元素を含有させることができる。

【0014】そして、この第2の水素吸蔵合金電極のように、ラーベス相系の水素吸蔵合金の表面に上記のA、Bの組成B/Aが5以上になった非晶質層を設けると、第1の水素吸蔵合金の場合と同様に、この表面の非晶質層に活性度の高いNi等が多く出現し、この非晶質層によって水素吸蔵合金における初期の活性度が向上され、ニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用した初期からこの水素吸蔵合金内に水素が効率良く吸蔵されるようになり、初期における電池容量が向上すると共に、電池における内圧の上昇が抑制される。また、上記の非晶質層によって水素吸蔵合金における耐食性が向上され、この水素吸蔵合金電極を使用したアルカリ二次電池における充放電サイクル特性も向上する。

【0015】また、この発明における第1の水素吸蔵合金電極の製造方法においては、上記のような課題を解決するため、ABx型でAがミッシュメタル、Bがニッケル、コバルトの少なくとも1つを含む元素からなり、原子比xが $4.4 \leq x \leq 5.4$ であるミッシュメタル系の水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極を製造するにあ

たり、上記のミッシュメタル系の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理して、この水素吸蔵合金の表面に非晶質層を形成するようにしたのである。

【0016】また、この発明における第2の水素吸蔵合金電極の製造方法においては、上記のような課題を解決するため、ABx型でAがジルコニウム、チタンの少なくとも1つを含む元素、Bが少なくともニッケルを含む元素からなり、原子比xが $1.8 \leq x \leq 2.2$ であるラーベス相系の水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極を製造するにあたり、上記のラーベス相系の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中において処理して、この水素吸蔵合金の表面に非晶質層を形成するようにしたのである。

【0017】ここで、上記の第1及び第2の水素吸蔵合金電極の製造方法に示すように、前記のミッシュメタル系やラーベス相系の各水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理すると、1回目の酸性溶液による処理によってこれらの水素吸蔵合金の表面に形成された酸化物等の被膜が溶解されると共に、これらの水素吸蔵合金に含まれるイオン化傾向の高いミッシュメタル等が溶解され、水素吸蔵合金の表面に活性なニッケル等が多く分散された状態で出現するようになる。そして、このように表面に活性なニッケル等が多く分散された水素吸蔵合金を再度酸性溶液中で処理すると、これらの水素吸蔵合金の表面にニッケル等が多く含有された非晶質層が均一に形成されるようになる。

【0018】この結果、上記の第1及び第2の水素吸蔵合金電極のように、ニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用した初期から水素吸蔵合金内に水素が効率良く吸蔵されるようになり、初期における電池容量が向上すると共に、電池における内圧の上昇が抑制されると共に、この水素吸蔵合金電極を使用したアルカリ二次電池における充放電サイクル特性も向上する。

【0019】ここで、上記の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理するにあたっては、この酸性溶液におけるpHが低すぎると、ミッシュメタル等の他に水素の取り込みに対して活性なニッケル等の金属も溶解されて、形成された非晶質層におけるニッケル等の活性な元素の含有量が少なくなる一方、この酸性溶液におけるpHが高すぎると、水素吸蔵合金の表面に形成された酸化物の被膜の除去やミッシュメタル等の溶解が十分に行なえなくなるため、好ましくは、pHが0.7~2.0の範囲にある酸性溶液中で処理することが望ましい。

【0020】

【実施例】以下、この発明の実施例に係る水素吸蔵合金電極及び水素吸蔵合金電極の製造方法について具体的に説明すると共に、この発明の実施例の水素吸蔵合金電極をニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池に用いた場合、水素吸蔵合金電極における活性度や耐食性等が向上されることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における水素吸蔵合金電極及び水素吸蔵合金電

極の製造方法は、特に下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0021】（実施例1～8及び比較例1～16）これらの実施例1～8及び比較例1～16においては、希土類元素の混合物であるミッシュメタル（Mm）に対して、純度が99.9%のNi、Co、Al、Mnの金属単体をそれぞれ所定のモル比で混合させ、これらの混合物をそれぞれアルゴン雰囲気のアーク溶解炉で溶解させた後、これらを自然冷却させ、それぞれMm(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>)<sub>x</sub>の組成式で表され、その原子比xが下記の表1に示すように4.0～6.0の範囲で変化したMm系の各水素吸蔵合金を作製した。\*

実施例	x	酸処理	比較例	x	酸処理	比較例	x	酸処理
1	4.4	2回	1	4.0	1回	9	4.0	2回
2	4.8	2回	2	4.2	1回	10	4.2	2回
3	5.0	2回	3	4.4	1回	11	5.6	2回
4	5.4	2回	4	4.8	1回	12	6.0	2回
5	4.4	3回	5	5.0	1回	13	4.0	3回
6	4.8	3回	6	5.4	1回	14	4.2	3回
7	5.0	3回	7	5.6	1回	15	5.6	3回
8	5.4	3回	8	6.0	1回	16	6.0	3回

【0024】（比較例17～24）比較例17～24においては、上記の場合と同様にして、Mm(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>)<sub>x</sub>の組成式で表され、その原子比xが下記の表2に示すように4.0～6.0の範囲で変化したMm系の各水素吸蔵合金を作製し、これらの水素吸蔵合金を13000rpmの高速で回転するロー※

\*【0022】そして、上記のように作製した各水素吸蔵合金を空气中で機械的に粉碎して、平均粒径が80μmになった各水素吸蔵合金を調整し、各水素吸蔵合金をそれぞれpH=1.2の塩酸中に30分間浸漬させた後、これを吸引濾過し、さらにこれを水洗して乾燥させるようにし、このような酸処理の回数を、下記の表1に示すように、比較例1～8においては1回、実施例1～4及び比較例9～12においては2回、実施例5～8及び比較例13～16においては3回行ない、各水素吸蔵合金の表面を非晶質化させた。

【0023】

【表1】

※タ内に10分間投入し、これらの水素吸蔵合金に衝撃力や摩擦力等による機械的な熱エネルギーを繰り返し与えて、これらの各水素吸蔵合金の表面を非晶質化させた。

【0025】

【表2】

比較例	17	18	19	20	21	22	23	24
原子比x	4.0	4.2	4.4	4.8	5.0	5.4	5.6	6.0

【0026】そして、上記のようにして得た実施例1～8及び比較例1～24の各水素吸蔵合金の表面を観察し、各水素吸蔵合金の表面における非晶質層の組成を透過型電子顕微鏡及び走査透過型電子顕微鏡による表面化学分析法（EDX法）により分析し、非晶質層における

Mm(A)と、それ以外のNi、Co、Al、Mn元素(B)の組成比(=B/A)を求め、その結果を下記の表3に示した。

【0027】

【表3】

実施例	B/A	比較例	B/A	比較例	B/A	比較例	B/A
1	10.7	1	6.8	9	8.1	17	2.9
2	18.3	2	7.7	10	7.6	18	2.7
3	16.3	3	8.6	11	13.2	19	2.9
4	10.7	4	9.4	12	7.7	20	2.6
5	10.1	5	8.8	13	5.6	21	2.3
6	13.7	6	8.4	14	6.3	22	2.7
7	17.8	7	8.8	15	8.7	23	2.9
8	14.2	8	9.1	16	6.6	24	2.7

【0028】この結果から明らかなように、Mm (Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>)<sub>x</sub>の原子比xが4.4～5.4の範囲で、かつこのMm系の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理した上記の実施例1～8のものにおいては、B/Aの値が10以上になっており、水素吸蔵合金の表面に、Mm以外のNi、Co、Al、Mnの元素を多く含有する非晶質層が形成された。

【0029】次に、上記のようにして得た実施例1～8及び比較例1～24の各水素吸蔵合金を使用して水素吸蔵合金電極を作製するにあたっては、上記の各水素吸蔵合金100重量部に対して、それぞれ結着剤として用いるポリエチレンオキサイドの5重量%水溶液を20重量部加え、これを混合させて各ペーストを調製し、このペーストをニッケル鍍金を施したパンチングメタルからなる芯体の両面に塗着させて室温で乾燥した後、所定の寸法に切断して、上記の各水素吸蔵合金を使用した水素吸蔵合金電極を作製した。

【0030】そして、上記のようにして作製した各水素吸蔵合金電極を負極として使用する一方、正極に従来より公知の焼結式ニッケル極を用い、また電解液として30重量%水酸化カリウム水溶液を使用して、図1に示すような円筒型のニッケル-水素二次電池を作製するようにした。

【0031】ここで、各ニッケル-水素二次電池を作製

するにあたっては、図1に示すように、正極1と負極2との間にそれぞれセパレータ3として耐アルカリ性の不織布を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶4内に収容させた後、この電池缶4内に上記の電解液を注液して封口し、正極1を正極リード5を介して正極蓋6に接続させると共に、負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させて、電池缶4と正極蓋6とを絶縁パッキン8により電気的に分離させるようにし、また正極蓋6と正極外部端子9との間にコイルスプリング10を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合には、このコイルスプリング10が圧縮されて電池内部のガスが大気中に放出されるようにした。

【0032】次に、上記のようにして作製した実施例1～8及び比較例1～24の各ニッケル-水素二次電池をそれぞれ常温下において、充電電流0.2Cで6時間充電した後、放電電流0.2Cで1.0Vまで放電し、これを1サイクルとして充放電を行ない、初期放電容量（1サイクル目の放電容量）(mAh)と100サイクル後の放電容量(mAh)とを求め、初期放電容量の結果を下記の表4に、100サイクル後の放電容量の結果を下記の表5に示した。

【0033】

【表4】

## 初期放電容量

実施例	初期 (mAh)	比較例	初期 (mAh)	比較例	初期 (mAh)	比較例	初期 (mAh)
1	790	1	490	9	480	17	480
2	820	2	570	10	580	18	560
3	800	3	790	11	670	19	600
4	790	4	830	12	550	20	650
5	790	5	810	13	470	21	650
6	820	6	795	14	570	22	600
7	810	7	690	15	660	23	680
8	790	8	545	16	540	24	530

【0034】

\* \* 【表5】

## 100サイクル後の放電容量

実施例	100サイ クル(mAh)	比較例	100サイ クル(mAh)	比較例	100サイ クル(mAh)	比較例	100サイ クル(mAh)
1	780	1	500	9	545	17	520
2	820	2	600	10	605	18	610
3	780	3	690	11	640	19	680
4	780	4	740	12	520	20	750
5	780	5	740	13	535	21	720
6	800	6	690	14	615	22	680
7	785	7	635	15	645	23	630
8	775	8	510	16	510	24	500

【0035】これらの結果から明らかなように、 $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_x$  のMm系の水素吸蔵合金における原子比xが4.4～5.4の範囲にあり、かつこのMm系の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理した実施例1～8の各水素吸蔵合金を使用した各ニッケル-水素二次電池は、機械的な熱エネルギーを繰り返し与えて水素吸蔵合金の表面を非晶質化させた比較例17～24の水素吸蔵合金を使用した各ニッケル-水素二次電池や、上記の原子比xが4.0～4.2や5.6～6.0のものを酸処理した比較例1, 2, 7～12の各水素吸蔵合金を用いた各ニッケル-水素二次電池に比べて、初期及び100サイクル後における放電容量が著しく向上していた。また、上記の原子比xが4.4～5.4の範囲であっても、酸処理を1回しか行なわ

なかった比較例4～6の各水素吸蔵合金を用いた各ニッケル-水素二次電池と比べた場合には、100サイクル後における放電容量が著しく向上していた。

【0036】また、上記のようにして作製した実施例1～8及び比較例1～24の各ニッケル-水素二次電池における内圧特性を調べるため、各ニッケル-水素二次電池をそれぞれ常温下において、充電電流1000mA(=1C)で充電を行ない、各ニッケル-水素二次電池内における内圧が10kgf/cm<sup>2</sup>に達するまでの充電時間をそれぞれ4個のニッケル-水素二次電池について測定し、それぞれ充電時間の平均値を求めて、この結果を下記の表6に示した。

【0037】

【表6】

## 内圧特性 (min)

実施例	充電 (min)	比較例	充電 (min)	比較例	充電 (min)	比較例	充電 (min)
1	130	1	75	9	80	17	80
2	130	2	95	10	90	18	90
3	135	3	125	11	90	19	95
4	125	4	130	12	90	20	95
5	130	5	135	13	90	21	95
6	135	6	125	14	95	22	95
7	135	7	95	15	85	23	90
8	130	8	90	16	85	24	90

【0038】この結果から明らかなように、Mm (Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>)<sub>x</sub>のMm系の水素吸蔵合金における原子比xが4.4～5.4の範囲にあり、かつこのMm系の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理した実施例1～8の各水素吸蔵合金を使用した各ニッケル-水素二次電池は、電池内における内圧が10k

gf/cm<sup>2</sup>に達するまでの充電時間が、上記の初期放電容量の場合と同様に、機械的な熱エネルギーを繰り返し与えて水素吸蔵合金の表面を非晶質化させた比較例17～24の水素吸蔵合金を使用した各ニッケル-水素二次電池や、上記の原子比xが4.0～4.2や5.6～6.0のものを酸処理した比較例1, 2, 7～12の各水素吸蔵合金を用いた各ニッケル-水素二次電池に比べて長くなっており、ニッケル-水素二次電池における内圧の上昇が少なくなっていた。

【0039】(実施例9～16及び比較例25～40) これらの実施例9～16及び比較例25～40においては、純度99.9%のZrに対して、純度99.9%の\*

\*Ni, V, Mnの金属単体をそれぞれ所定のモル比で混合させ、これらの混合物をアルゴン雰囲気のアーク溶解炉で溶解させた後、これらを自然冷却させ、Zr (Ni<sub>0.5</sub>V<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub>の組成式で表され、その原子比xが下記の表7に示すように1.5～2.5の範囲で変化したラーベス相系の各水素吸蔵合金を作製した。

【0040】そして、上記のように作製した各水素吸蔵合金を空气中で機械的に粉碎して平均粒径が80μmになった各水素吸蔵合金を調整し、各水素吸蔵合金をそれぞれpH=1.2の塩酸中に30分間浸漬させた後、これを吸引濾過し、さらにこれを水洗して乾燥させるようにし、このような酸処理の回数を、下記の表7に示すように、比較例25～32においては1回、実施例9～12及び比較例33～36においては2回、実施例13～16及び比較例37～40においては3回行ない、各水素吸蔵合金の表面を非晶質化させた。

【0041】

【表7】

実施例	x	酸処理	比較例	x	酸処理	比較例	x	酸処理
9	1.8	2回	25	1.6	1回	33	1.6	2回
10	1.9	2回	26	1.7	1回	34	1.7	2回
11	2.0	2回	27	1.8	1回	35	2.3	2回
12	2.2	2回	28	1.9	1回	36	2.5	2回
13	1.8	3回	29	2.0	1回	37	1.6	3回
14	1.9	3回	30	2.2	1回	38	1.7	3回
15	2.0	3回	31	2.3	1回	39	2.3	3回
16	2.2	3回	32	2.5	1回	40	2.5	3回

【0042】(比較例41～48) 比較例41～48においては、上記の場合と同様にして、Zr (Ni<sub>0.6</sub>V<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub>の組成式で表され、その原子比xが下記の表8に示すように1.6～2.5の範囲で変化したラーベス相系の各水素吸蔵合金を作製し、これらの水素吸蔵合金を13000rpmの高速で回転するロータ内

に10分間投入し、これらの水素吸蔵合金に衝撃力や摩擦等による機械的な熱エネルギーを繰り返し与えて、これらの各水素吸蔵合金の表面を非晶質化させた。

【0043】

【表8】



比較例	41	42	43	44	45	46	47	48
原子比 x	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2	2.3	2.5

【0044】そして、上記のようにして得た実施例 1～8 及び比較例 1～24 の各水素吸蔵合金の表面を観察し、各水素吸蔵合金の表面における非晶質層の組成を透過型電子顕微鏡及び走査透過型電子顕微鏡による表面化学分析法 (EDX 法) により分析し、非晶質層における\*

\*Zr (A) と、それ以外の Ni, V, Mn 元素 (B) の組成比 (=B/A) を求め、その結果を下記の表 9 に示した。

【0045】

【表 9】

実施例	B/A	比較例	B/A	比較例	B/A	比較例	B/A
9	6.3	25	4.3	33	4.3	41	1.1
10	7.3	26	4.7	34	5.1	42	1.3
11	7.9	27	4.8	35	4.3	43	1.4
12	7.5	28	4.7	36	4.3	44	1.4
13	6.9	29	4.2	37	4.2	45	1.4
14	7.9	30	4.2	38	3.4	46	1.4
15	8.1	31	4.5	39	4.5	47	1.4
16	8.5	32	4.4	40	3.7	48	1.3

【0046】この結果から明らかなように、Zr (Ni<sub>0.5</sub> V<sub>0.3</sub> Mn<sub>0.2</sub>) x の原子比 x が 1.8～2.2 の範囲で、かつこのラーベス相系の水素吸蔵合金を 2 回以上酸性溶液中で処理した上記の実施例 9～16 のものにおいては、B/A の値が 5 以上になっており、水素吸蔵合金の表面に Zr 以外の Ni, V, Mn の元素を多く含有する非晶質層が形成された。

【0047】次に、上記のようにして得た実施例 9～16 及び比較例 25～48 の各水素吸蔵合金を使用し、前記の実施例 1～8 及び比較例 1～24 の場合と同様にして水素吸蔵合金電極を作製し、さらにこのように作製した各水素吸蔵合金電極を負極に使用して、前記の実施例 1～8 及び比較例 1～24 の場合と同様に、図 1 に示すような円筒型のニッケル-水素二次電池を作製した。

【0048】そして、このようにして作製した実施例 9～16 及び比較例 25～48 の各ニッケル-水素二次電池について、前記の実施例 1～8 及び比較例 1～24 の場合と同様に、各ニッケル-水素二次電池をそれぞれ常温下において、充電電流 0.2 C で 6 時間充電した後、放電電流 0.2 C で 1.0 V まで放電し、これを 1 サイクルとして充放電を行ない、初期放電容量 (1 サイクル目の放電容量) (mAh) と 100 サイクル後の放電容量 (mAh) とを求め、初期放電容量の結果を下記の表 10 に、また 100 サイクル後の放電容量の結果を下記の表 11 に示した。

【0049】

【表 10】

## 初期放電容量

実施例	初期 (mAh)	比較例	初期 (mAh)	比較例	初期 (mAh)	比較例	初期 (mAh)
9	690	25	290	33	280	41	280
10	690	26	470	34	460	42	460
11	760	27	640	35	470	43	520
12	675	28	650	36	350	44	550
13	690	29	750	37	270	45	650
14	680	30	670	38	470	46	560
15	755	31	475	39	475	47	480
16	660	32	330	40	340	48	330

【0050】

\* \* 【表11】

## 100サイクル後の放電容量

実施例	100サイ クル (mAh)	比較例	100サイ クル (mAh)	比較例	100サイ クル (mAh)	比較例	100サイ クル (mAh)
9	750	25	490	33	480	41	490
10	755	26	670	34	665	42	690
11	760	27	690	35	630	43	680
12	745	28	705	36	600	44	700
13	765	29	705	37	475	45	700
14	760	30	675	38	670	46	670
15	755	31	625	39	635	47	620
16	755	32	630	40	620	48	615

【0051】これらの結果から明かなように、 $Zr(Ni_{0.6}V_{0.3}Mn_{0.2})_x$ の原子比 $x$ が1.8～2.2の範囲で、かつこのラーベス相系の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理した実施例9～16の各水素吸蔵合金を使用した各ニッケル-水素二次電池は、機械的な熱エネルギーを繰り返し与えて水素吸蔵合金の表面を非晶質化させた比較例41～48の各水素吸蔵合金を使用した各ニッケル-水素二次電池や、上記の原子比 $x$ が1.6、1.7、2.3、2.5になったものを酸処理した比較例25、26、31～40の各水素吸蔵合金を用いた各ニッケル-水素二次電池に比べて、初期及び100サイクル後における放電容量が著しく向上していた。また、上記の原子比 $x$ が1.8～2.2の範囲であっても、酸処理を1回しか行なわなかった比較例27～30の各水素吸蔵合金を用いた各ニッケル-水素二次

30 電池と比べた場合には、100サイクル後における放電容量が著しく向上していた。

【0052】また、上記のようにして作製した実施例9～16及び比較例25～48の各ニッケル-水素二次電池における内圧特性を調べるため、前記の実施例1～8及び比較例1～24の場合と同様に、各ニッケル-水素二次電池をそれぞれ常温下において、充電電流1000mA(=1C)で充電を行ない、各ニッケル-水素二次電池内における内圧が10kgf/cm<sup>2</sup>に達するまでの充電時間を測定し、それぞれ4個のニッケル-水素二次電池について充電時間を測定してその平均値を求め、この結果を下記の表12に示した。

【0053】

【表12】

実施例	充電 (min)	比較例	充電 (min)	比較例	充電 (min)	比較例	充電 (min)
9	110	25	70	33	80	41	80
10	130	26	85	34	90	42	90
11	135	27	105	35	90	43	85
12	110	28	125	36	90	44	90
13	110	29	120	37	90	45	95
14	125	30	115	38	80	46	95
15	125	31	95	39	85	47	85
16	120	32	80	40	85	48	75

【0054】この結果から明らかなように、 $Zr(Ni_{0.5}V_{0.3}Mn_{0.2})_x$ の原子比 $x$ が1.8~2.2の範囲で、かつこのラーベス相系の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理した実施例9~16の各水素吸蔵合金を使用した各ニッケル-水素二次電池は、電池内における内圧が $10\text{ kgf/cm}^2$ に達するまでの充電時間

が、上記の初期放電容量の場合と同様に、機械的な熱エネルギーを繰り返し与えて水素吸蔵合金の表面を非晶質化させた比較例41~48の各水素吸蔵合金を使用した各ニッケル-水素二次電池や、上記の原子比 $x$ が1.6、1.7、2.3、2.5になったものを酸処理した比較例25、26、31~40の各水素吸蔵合金を用いた各ニッケル-水素二次電池に比べて長くなっており、ニッケル-水素二次電池における内圧の上昇が少なくなっていた。

#### 【0055】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における第1及び第2の水素吸蔵合金電極においては、ミッシュメタル系の水素吸蔵合金やラーベス相系の水素吸蔵合金の表面に、活性度の高いNi等が多く出現した非晶質層を設けたため、この非晶質層によって水素吸蔵合金における初期の活性度が向上され、ニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用した初期からこの水素吸蔵合金内に水素が効率良く吸蔵されるようになり、初期における電池容量が向上すると共に、電池における内圧の上昇が抑制され、またこの非晶質層によって水素吸蔵合金における耐食性も向上されて、この水素吸蔵合

金電極を使用した電池における充放電サイクル特性も向上し、初期特性や充放電サイクル特性に優れたアルカリ二次電池が得られるようになった。

【0056】また、この発明における第1及び第2の水素吸蔵合金電極の製造方法においては、ミッシュメタル系の水素吸蔵合金やラーベス相系の水素吸蔵合金を2回以上酸性溶液中で処理するようにしたため、この水素吸蔵合金の表面に非晶質層を形成するようにしたため、これらの水素吸蔵合金の表面にニッケル等が多く含有された均一な非晶質層が形成されるようになり、上記の第1及び第2の水素吸蔵合金電極の場合と同様に、ニッケル-水素二次電池等のアルカリ二次電池の負極に使用した初期からこの水素吸蔵合金内に水素が効率良く吸蔵されるようになり、初期における電池容量が向上すると共に、電池における内圧の上昇が抑制され、またこの非晶質層によって水素吸蔵合金における耐食性も向上されて、この水素吸蔵合金電極を使用した電池における充放電サイクル特性も向上し、初期特性や充放電サイクル特性に優れたアルカリ二次電池が得られるようになった。

#### 【図面の簡単な説明】

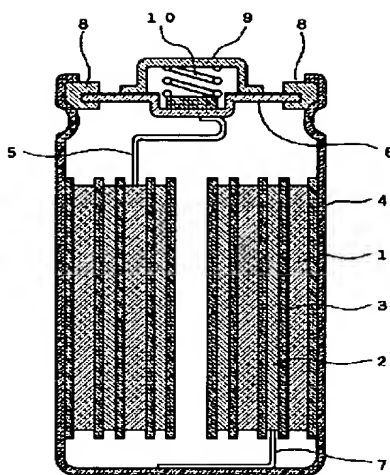
【図1】この発明の実施例及び比較例において作製したニッケル-水素二次電池の内部構造を示した概略断面図である。

#### 【符号の説明】

1 正極

2 負極

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 木本 衛  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 野上 光造  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内